服务科学· 世界领先

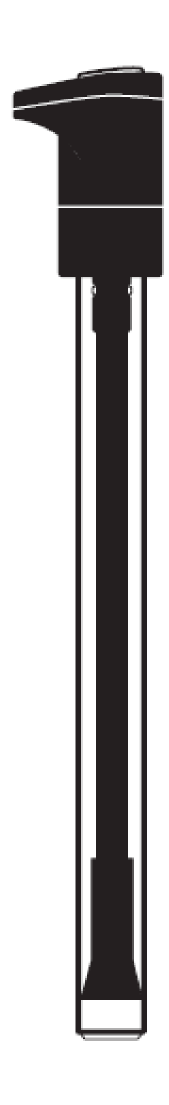
赛默飞世尔科技

Ca^{2+}

9320 / 9720 ionplus®

钙离子电极

操作手册





目录



概述

简介

9320钙离子半电池电极和9720 ionplus®复合钙离子电极能简单、精确、经济地测量水溶液中的钙离子。

Sure-Flow参比系统设计，为9720电极提供了ionplus系列的独特优势。使用此电极时，就无需再使用其它参比电极，测量小体积样品时非常方便。自由流动的Sure-Flow液接界确保了电位的稳定，无漂移。使用传统电极测量较脏的样品时，经常会造成液接界的堵塞，而Sure-Flow的设计，只需通过简单的按压电极帽的方式使其打开，并通过流出的填充液对液接界进行清洁。当使用9435溴离子半电池电极时，配合900200双液接界参比电极，同样也能提供Sure-Flow液接界设计的功能。

此操作手册中还将包括分析方法、所需溶液、电极特性等内容。仪表的操作请参阅相关的仪表操作手册。

所需设备

仪表 － 推荐使用具有浓度测量功能的离子计，如 920A，720A 或 Star 系列 pH/ISE 计来进行测量。除此以外，也可以使用精确到 0.1mV 的 pH/mV 计，例如 525A 或 Star 系列 pH 计。

参比电极 － 9320电极：使用900100单液接界参比电极。
9720电极：无需使用单独的参比电极。

搅拌附件、搅拌桨、磁力搅拌器 — 900060搅拌附件可以套在复合电极上使用，提供均匀的搅拌。小体积样品的测量推荐使用搅拌桨。

坐标纸 － 使用半对数坐标纸绘制校正曲线（适用于pH/mV计）。



所需溶液

蒸馏水或去离子水 — 用以配制所有溶液和标准液

电极填充液	型号
Optimum Results™ A （用于 9720 钙离子复合电极）	900061
参比填充液 （用于 900100 单液接界参比电极）	900011

标准液	型号
0.1M 钙离子标准液	922006
100ppm $CaCO_3$ 标准液	923206
1000ppm 钙离子标准液 取 25mL 0.1M 钙离子标准液(922006)，用蒸馏水定容至 100mL。	自制
1000ppm $CaCO_3$ 标准液 取 10mL 0.1M 钙离子标准液(922006)，用蒸馏水定容至 100mL。	自制

其他溶液	型号
离子强度调节剂(ISA)	932011
EDTA 滴定剂 称量 37.2g 试剂纯 Na_4EDTA，用蒸馏水定容至 100mL，配得 1M 的 EDTA 滴定剂，用以滴定钙离子标准液。	自制



使用电极

电极的准备

9320 钙离子半电池电极

将电极感应模块从瓶中取出，确保模块上的橡胶圈在合适的位置。将感应模块拧紧到电极杆上，见图 **1**。为确保电极电流畅通，请像甩体温计一样甩动电极。初次使用前，用蒸馏水冲洗电极，并将其浸泡在 100ppm 或 10^{-2}M 的钙离子标准液中 1-2 小时。**注意不要将溶液浸没电极橡胶圈，见图 1。**

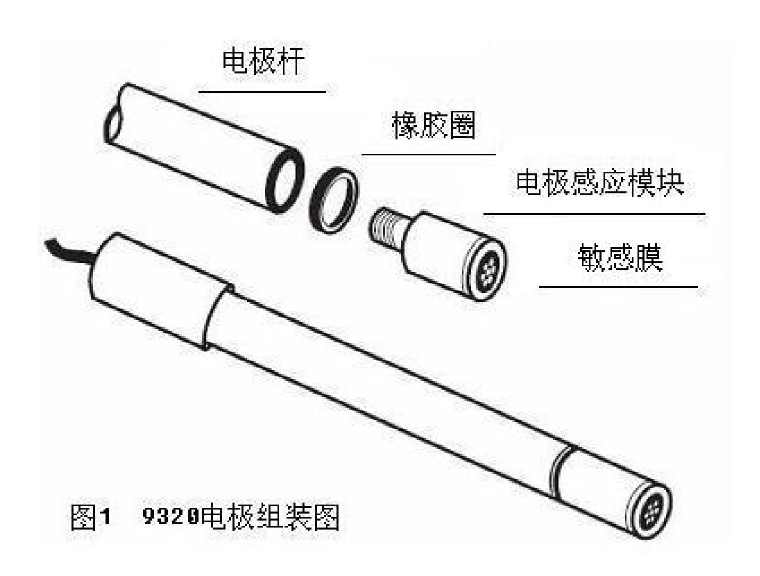


图1 9320电极组装图

900100 单液接界参比电极

与 9320 半电池电极配套使用。根据电极操作手册中的说明，向电极中添加 900011 填充液。**请勿使用 900100 参比电极包装中附带的电极填充液，它会对钙离子的测量产生干扰。**

9720 复合钙离子电极

该电极由电极感应模块和电极杆两部分组成，见图 **2**。其组装与其它电极的组装不同。**注意组装时不要触碰电极感应膜和参比圆点！**

1. 从塑料瓶中取出电极感应模块，确保两个 O 型圈在合适的位置上。将电极体从电极包装盒中取出。
2. 握住外电极体，朝着白色电极帽，轻轻将内电极推出外电极体。
3. 将外电极，弹簧，电极帽沿着电极电缆化滑出，直到外电极体完全与内电极体分开。



4. 一只手握住内电极中间,注意不要触碰到参比圆点，用另一支手将感应模块拧到内电极上,直到碰触到内电极，然后再转 1/4 圈，请勿旋转过度。此时，感应模块应固定在内电极上。
5. 握住电缆，使外电极体，弹簧及电极帽滑回至内电极上。
6. 握住外电极，请勿触碰敏感膜，用另一支手拉住电缆并缓缓将电极帽拧到内电极上。当感到阻力时请停止旋转电极帽。**请勿过度拧紧或持续旋转电极帽！**如果内电极跟着电极帽旋转，表明电极帽已经拧的过紧，请旋开电极帽并重新安装。
7. 握住电极，用大姆指按压电极帽，确定内电极可自由伸缩并回到原位。
8. 添加 900061 填充液至电极约 1/4 处。
9. 按下电极帽放出填充液，再放开，使内电极和外电极回到原来位置。

每天使用之前添加填充液。填充液的液面应不低于填充孔下 1 英寸，且高于参比圆点，同时应确保填充液至少高于样品液面 1 英寸，以保证适当的流速。初次使用前，请用蒸馏水冲洗电极，然后浸泡在 100 ppm 或者 10^{-2} M 的钙离子标准液中 1-2 小时。

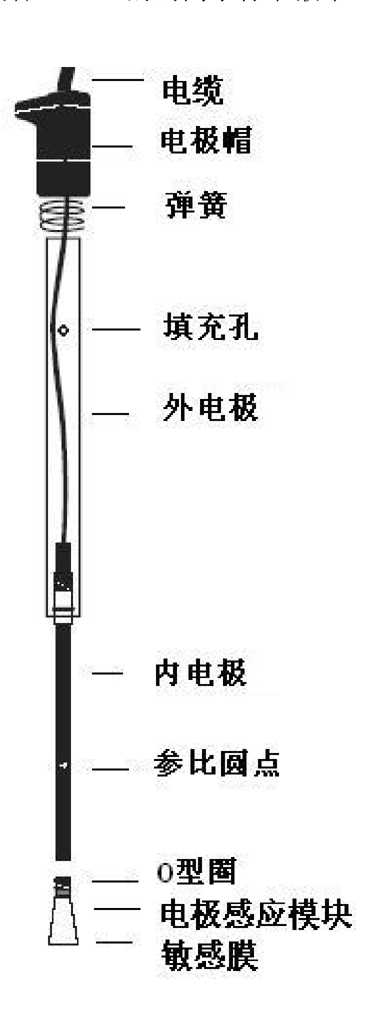


图2 9720复合电极



电极斜率的检查

本操作测量电极的斜率。浓度差为10倍的两个溶液中的电位差被定义为电极斜率。该值是检查电极性能的最佳途径。

大多数的仪表均可以按照此说明完成斜率的检查，请参照仪表的操作手册获取更详细的信息。

1、 如果经过了干放，重新使用时请按**电极的准备**处理电极。
2、 将电极连接到仪表上。
3、 选择 0.1M 或 1000ppm 的钙离子标准液。
4、 取 100mL 蒸馏水至 150mL 的烧杯中，加入 2mL 离子强度调节剂 932011，充分搅拌。
5、 将仪表调节到 mV 模式。
6、 用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入步骤 4 所配制的溶液中。
7、 取 1.0mL 标准液加入烧杯中，充分搅拌。
8、 等待读数稳定，记录 mV 值。
9、 取 10mL 相同标准液加入同一烧杯中，充分搅拌。
10、等待读数稳定，记录 mV 值。
11、所记录的两个电位的差值即被定义为电极斜率，当溶液温度在 20～25℃时，电极斜率应在 25 到 30mV 之间。如果斜率不在此范围内，按照**电极的准备**重新浸泡、组装电极。如有其他技术故障，请参阅电极手册中的**故障排除**。



测量前注意事项

测量单位

钙离子的浓度单位可为mol/L, ppm Ca^{2+}, ppm $CaCO_3$ 或其他方便使用的单位。不同浓度单位间的转换见**表1**。

表 **1** 不同浓度间的转换

mol/L	ppm Ca^{2+}	ppm CaCO3	% Ca^{2+}
10^{-4}	4.0	10	0.0004
10^{-3}	40.1	100.0	0.004
10^{-2}	400.8	1000.9	0.04
10^{-1}	4008.0	10008.9	0.4

样品的要求

样品必须为水溶液并且不含有机溶剂。对于特殊应用请咨询 Thermo 水质分析部的技术人员。
样品和标准液应在同一温度下测量，并且低于 40℃。测量 10^{-3}M 的样品时，1℃的温度差异会导致 9320 电极 4%的误差或 9720 复电极 1.2%的误差。使用恒温水槽控制温度以获取精确的测量结果。
测量时应消除干扰，详情请参阅**干扰**章节。

离子测量注意事项

- 测量时以相同的速度匀速搅拌所有的样品和标准液。磁力搅拌器会产生一定的热量，可在烧杯和磁力搅拌器之间垫上一块隔热材料，如软木块、硬纸版或海绵。
- 校正时使用新鲜的标准液。
- 在测量前后应用蒸馏水彻底冲洗电极，甩干，以免溶液的交叉污染。**请勿擦拭或摩擦电极敏感膜，这样做可能会污染或者损坏电极敏感膜。**
- 测量间隙，将电极储存在10^{-2}M或100ppm的钙离子标准液中。
- 为获得精确的测量结果，务必使标准液和样品保持相同的温度。
- 当电极放入溶液后，请观察电极敏感膜附近是否有气泡。如果有，轻轻敲击电极以去除气泡。
- 9320半电池电极应浸没到感应模块约一半的位置，**请勿浸没橡胶圈**。参比电极浸没深度与之相同。



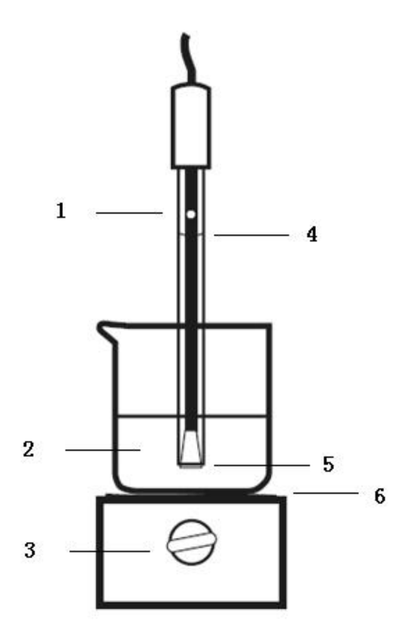


图3　测量注意事项

1. 测量时，打开电极的填充孔。
2. 使用新鲜的标准液。
3. 所有的样品和标准液均需搅拌。
4. 填充液的液面应高于样品液面，并高于参比圆点 1 英寸以上。
5. 液接界必须完全浸没在溶液中。
6. 在搅拌器和烧杯间放置隔热材料。

注：不要使溶液浸没9320半电池电极的橡胶圈

分析方法

很多种分析方法可以运用到钾离子的测量中，请根据具体的样品成分选择最佳方法。

直接测量法

适用于测量大量样品，非常简便。仅需一台仪表即可测量所有样品。先用一系列标准液对电极进行校正，再通过样品与标准液电极电位的比较测出样品中的离子浓度。所有溶液中均需添加离子强度调节剂，以减小干扰离子的影响，并保证样品和标准液具有相同的离子强度和合适的pH值。当测量小体积样品或需要减少试剂的用量时，可以使用9720复合钙离子电极按照**小体积样品直接测量**步骤进行测量。

低浓度样品的测量

与直接测量法相似。当样品浓度低于10^{-5}M或0.4ppm时，建议使用此方法。最少进行三点校正来补偿电极在此浓度范围内的非线性响应。配制低浓度标准液的具体步骤包含在本操作手册中。

已知加量法

是一种非常有用的测量方法，使用此方法无需进行校正。适用于少量样品、离子强度很高的样品（>0.1M）、或背景成分复杂的样品。将电极浸没在样品溶液中，再向其中添加一系列成倍的钙离子标准液。从添加前后电极电位的变化可以得到样品的初始浓度。与直接测量法相同，所有方便计算的测量单位均可以使用。

滴定法

是一种定量分析方法，是在测量过程中不断添加滴定剂，与样品中待测离子进行反应，通过离子选择性电极指示滴定终点。由于此法不受浊度或色度的影响，所以测量结果比直接测量结果精度高10倍，但这种方法较耗时。



测量的方法推荐

	直接测量法	小体积样品直接测量法	低浓度样品的测量	已知加量法	滴定法
[Ca^{2+}] /ppm	0.02-40100	0.02-40100	0.4	0.02-40100	0.02-40100
大量的样品	√	√（9720）	√	√	√
小体积样品		√（9720）		√	√
减少试剂用量		√（9720）			√
野外测量	√	√（9720）		√	
离子强度>0.1M				√	√
临时测量				√	√



直接测量法

下面介绍的直接测量法适用于测量“高浓度”样品。所有的样品均须位于电极的线性响应范围内，即大于10^{-5}M或0.4ppm。一般两点校正即可，如果需要也可进行多点校正。
使用离子计时，如920A、 720A或Star系列pH/ISE计，样品浓度可以直接从仪表上读取。请参照仪表的操作手册进行校正。使用mV计时，可在半对数坐标纸上绘制校正曲线，或使用电子表格或制图软件对校正曲线进行适当的线性回归。

测量注意事项

- 样品的浓度必须落在标准液的浓度区间内。
- 每100mL标准液或样品中添加2mL离子强度调节剂。
- 把已知浓度的标准液作为样品进行测量，或将标准液加入到样品中，以确认方法的可行性。
- 对于高离子强度的样品，例如离子强度≥0.1M，需准备与样品背景成分相似的标准液，或使用已知加量法测量样品浓度，或稀释样品进行测量。
- 校正时，从浓度最低的标准液开始依次进行校正。
- 配制标准液最好采用逐级稀释法。先配制一份初始标准液，使用容量瓶进行稀释，得到第二份标准液，再用同样的方法制备第三份溶液。依此类推，直到获得所有需要的标准液。
- 请参照**离子测量注意事项**进行操作。

直接测量法步骤（使用离子计或者mV计）

请参阅仪表操作手册进行校正。

1. 参阅**电极的准备**章节处理电极。
2. 将电极接到仪表上，并将仪表调到离子模式（离子计）或 mV 模式（mV 计）。
3. 至少准备两个标准液，其浓度相差 10 倍，样品的浓度应该落在这两个标准液的浓度范围之间。根据测量需要选择合适的浓度单位。所有的标准液与样品应在相同温度进行测量。有关温度对电极性能的影响，请参阅**温度影响**。
4. 取 100mL 的标准液或样品于 150mL 烧杯中，加入 2mL 离子强度调节剂，充分搅拌。
   注：其它溶液体积也可使用，只要与离子强度调节剂的体积比为 50:1 即可。
5. **离子计**：用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入浓度最低的标准液中。等待读数稳定，参照仪表操作手册将显示调整至标准液的浓度值。
   mV 计：用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入浓度最低的标准液中。等待读数稳定，记录 mV 值和对应的标准液浓度。
6. **离子计**：用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入下一个标准液中。等待读数稳定，参照仪表操作手册将显示调整至该标准液的浓度值。



mV 计：用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入下一个标准液中。等待读数稳定，记录 mV 值和对应的标准液浓度。

7. 重复步骤 6，完成所有标准液的校正。
8. **离子计**：仪表将计算电极斜率，并自动保存。
   mV 计： 在半对数坐标纸上，以测量所得标准液的电极电位为线性坐标，浓度为对数坐标作图，如**图 4**。
9. 用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入样品溶液中。
10. **离子计**：等待读数稳定，仪表所显示的数值即为样品的浓度。
    mV计： 等到读数稳定，记录mV值。根据步骤8中绘制的校正曲线，确定未知样品的浓度。

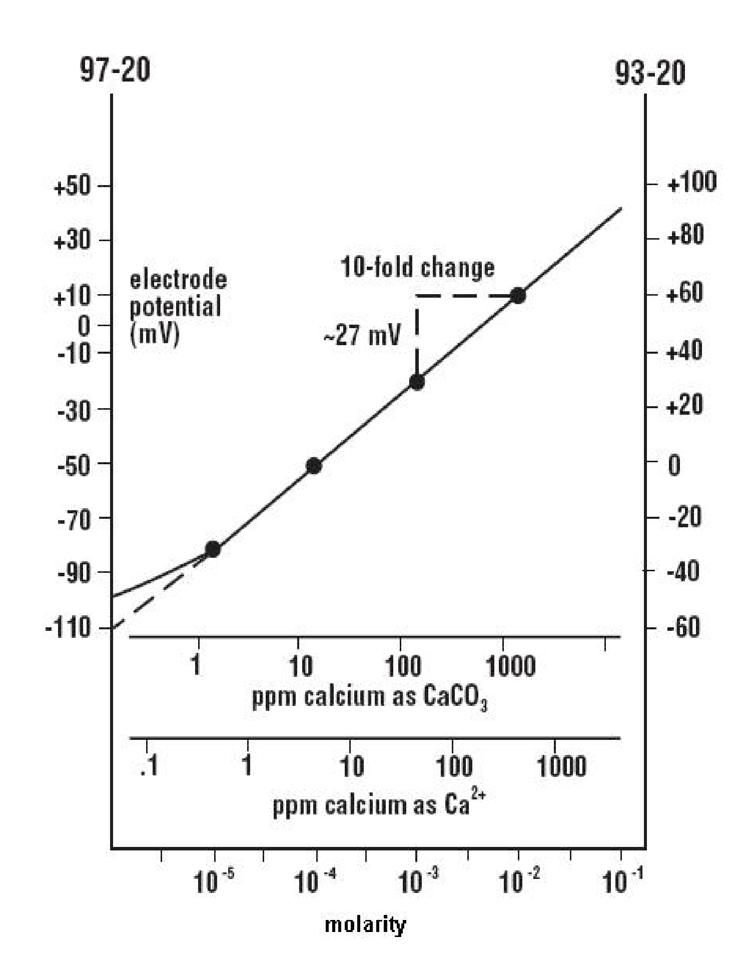


图4 典型的钙离子电极校正曲线

在直接测量法中，通过校正离子计可以自动建立校正曲线。除此之外，也可以以测量所得标准液的电极电位为线性坐标，浓度为对数坐标作图。在校正曲线的线性区域仅需两点就能确定一条校正曲线，而在非线性区域需要更多点才能确定。此操作手册中的直接测量法适用于校正曲线的线性区域，低浓度样品的测量适用于校正曲线的非线性区域。上图所示的校正曲线仅为范例，实际的mV值可能不同。



小体积样品的直接测量法

使用9720复合钙离子电极进行小体积样品的直接测量。由于其独特的Sure-Flow参比设计，该电极可用于测量低至5mL的小体积样品。另外，由于溶液体积变少了，钾离子标准液及离子强度调节剂的体积也相应减少。由于复合电极的使用，减少了设备，缩短了组装及采样时间，使其在野外测量时非常便携。样品的浓度应大于10^{-5}M或0.4ppm。与之前所述的直接测量法类似，进行两点校正即可，如果需要也可进行多点校正。可以使用离子计或 mV 分辨率为0.1的pH/mV计进行测量。
推荐使用25mL 样品，也可使用更少的样品，只要溶液总体积能浸没9720电极的液接界即可，请勿让电极敏感膜碰及样品容器。

测量注意事项

- 使用9720复合钙离子电极。
- 样品的浓度必须落在标准液的浓度区间内。
- 始终保持离子强度调节剂的添加比添为50：1。
- 对于高离子强度的样品（≥0.1M），需准备与样品背景成分相似的标准液，或使用已知加量法进行。
- 校正时，从浓度最低的标准液开始依次进行校正。
- 用逐级稀释法制备标准液。
- 把已知浓度的标准液看成未知浓度的样品进行测量，或添加标准液到样品中，对此测量方法进行确认。
- 请参照**离子测量注意事项**进行操作

小体积样品直接测量步骤

请参阅仪表操作手册进行校正

1. 参阅**电极的准备**章节处理 9720 电极。
2. 将电极接到仪表上并将仪表调到离子模式（离子计）或 mV 模式（mV 计）。
3. 至少准备两个标准液，其浓度相差 10 倍，样品的浓度应该落在这两个标准液的浓度范围之间，标准液的单位可以根据测量需要而定。标准液与样品须在相同温度进行测量。有关温度对电极性能的影响，请参阅**温度影响**。
4. 取 25mL 的标准液或样品于 50mL 的烧杯中，并向其中添加 0.5mL 离子强度调节剂，充分搅拌。
   注：其它溶液体积亦可使用，只要与离子强度调节剂的体积比为 50:1 即可。
5. **离子计**：用蒸馏水冲洗 9720 电极，甩干并放入浓度最低的标准液中。等待读数稳定，参照仪表操作手册将显示调整至标准液的浓度值。
   mV 计： 用蒸馏水冲洗 9720 电极，甩干并放入浓度最低的标准液中。等待读数稳定，记录 mV 值和对应的标准液浓度。



6. **离子计**：用蒸馏水冲洗 9720 电极，甩干并放入下一个的标准液中。等待读数稳定，参照仪表操作手册将显示调整至该标准液的浓度值。
   mV 计：用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入下一个标准液中。等待读数稳定，记录 mV 值和对应的标准液浓度。
7. 重复步骤 6，完成所有标准液的校正。
8. **离子计**：校正数据将自动储存，并用以计算电极斜率。
   mV 计：在半对数坐标纸上，以测量所得标准液的电极电位为线性坐标，浓度为对数坐标作图，如**图 4**。
9. 用蒸馏水冲洗 9720 电极，甩干并放入样品溶液中。
10. **离子计**：等到读数稳定，仪表所显示的数值即为样品的浓度。
    mV 计： 等到读数稳定，记录 mV 值。根据步骤 8 中绘制的校正曲线，确定未知样品的浓度。

低浓度样品的测量

下述方法适用于测量钙离子浓度小于10^{-5}M或0.4ppm的样品，该浓度范围落在电极的非线性区域里。进行低浓度测量时，至少需要3点校正以实现对电极的非线性补偿。

测量注意事项

- 如果部分样品的浓度高，请将高浓度的样品稀释至低浓度范围进行测量。这是由于电极没有接触高浓度样品时，测量低浓度样品的响应速度比接触过高浓度样品后快。
- 为得到最佳的电极响应和最快的分析速度，标准液浓度的选择非常重要。请根据以下指导选择：
  - 理想情况是样品的浓度落在标准液的浓度区间内。
  - 为得到最好的测量结果，标准液的最高浓度值应是最低浓度值的10－100倍。其它的标准液的浓度也应该在此范围内。如果样品的预期浓度范围较小（低于1个数量级），则标准液的最高浓度值应是最低浓度值的10倍。
  - 当使用 920A、720A 或 Star 系列 pH/ISE 计测量低浓度样品时，可以使用自动空白功能。它不需要“零”浓度标准液，只要最低浓度的标准液在电极的非线性范围内即可进行空白校正。当样品中不存在被测离子时，电极的响应会非常慢，同时当使用“零”浓度的溶液进行校正时，精度不甚理想。因此标准液的选择应当保证最低浓度的标准液值大于空白值，并且第二低浓度的标准液的值至少是最低浓度值的两倍。请参阅相关仪表的操作手册进行空白校正。
  - 当使用 mV 计时，可在半对数坐标纸上绘制校正曲线，或根据需要使用电子表格或制图软件对非线性的校正曲线进行适当的线性拟合。
  - 当使用 920A、720A 或 Star 系列 pH/ISE 计时，三点校正就已足够。如果手动绘制校正曲线，则更多校正点将有助于校正曲线的绘制。
- 标准液及样品的搅拌速度应相同。
- 请参照**离子测量注意事项**进行操作。



低浓度样品的测量步骤

1. 参阅**电极的准备**章节处理电极。
2. 将电极接到仪表上，并将仪表调到离子模式（离子计）或 mV 模式（mV 计）。
3. 选择标准液，可以使用 10ppm 碳酸钙标准液或 10^{-4}M 钙离子溶液 ，将 0.1M 钾离子标准液（922006）稀释到 10^{-4}M。
4. 配制低浓度离子强度调节剂：取 25mL 离子强度调节剂用蒸馏水定容到 100mL。仅在低浓度测量时使用此低浓度离子强度调节剂。
5. 取 100mL 蒸馏水于 150mL 烧杯中，加入 1mL 低浓度离子强度调节剂。
6. 用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入烧杯中，充分搅拌。
7. 参照**表 2**，加入相应体积的标准液。
8. **离子计**：参照仪表操作手册进行校正。
   mV 计：记录每次添加标准液后的 mV 值。在半对数坐标纸上，以测量所得的 mV 值为线性坐标，浓度为对数坐标作图，如**图 4**。每天使用新鲜的标准液绘制新的校正曲线。
9. 取 100mL 样品于烧杯中，添加 1mL 的低浓度离子强度调节剂。

10、用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入烧杯中，充分搅拌。

11、**离子计**：等待读数稳定，仪表所显示的数值即为样品的浓度。
   mV 计： 等待读数稳定，记录 mV 值。根据步骤 8 中绘制的校正曲线，确定未知样品的浓度。

表 2 低浓度测量校正曲线的绘制

步骤	移液管体积	添加体积	浓度/ppm	浓度/M
1	1mL	0.1mL	0.01	1.0×10^{-7}
2	1mL	0.1mL	0.02	2.0×10^{-7}
3	1mL	0.2mL	0.04	3.9×10^{-7}
4	1mL	0.2mL	0.06	6.0×10^{-7}
5	1mL	0.4mL	0.10	9.8×10^{-7}
6	2mL	2.0mL	0.29	2.9×10^{-6}
7	2mL	2.0mL	0.47	4.7×10^{-6}



已知加量法

由于不需要进行校正，使用已知加量法测量线性区域内的样品（浓度大于 0.4ppm 或 10^{-5}M）非常方便。已知加量法测量能够减少样品背景的影响，并验证直接测量法的结果。从添加前后电极电位的变化可以计算出样品的初始浓度。可以使用 920A 等具有已知加量法程序的仪表测量，能够实现多点的已知加量，并同时计算出电极斜率。可以直接读取样品浓度值的仪表使用最方便，同时也能确保测量的准确性。

测量注意事项

- 应该预先知道样品溶液的浓度范围（3 倍之内）。
- 在第一点添加后，样品溶液的总浓度应该加倍。
- 对于两点或多点加量法，最终加入的标准液浓度应为样品浓度的 10 倍至 100 倍。
- 所有样品和标准液均在同一温度下测量。
- 溶液中通常没有络合剂存在或存在过量络合剂。
- 添加的标准液体积应不超过样品体积的 10%，标准液已应预先按 50：1 的比例添加离子强度调节剂。
- 分析前样品按 50：1 的比例添加离子强度调节剂。
- 请参照**离子测量注意事项**进行操作

设置

1. **参阅**电极的准备**章节准备电极**。
2. 将电极接到仪表上。
3. 根据添加量配制标准液，使添加后样品溶液的总浓度加倍。参见**表 3。**
4. 参照**电极斜率的检查**章节确定电极的斜率。

已知加量法测量步骤（带有已知加量法程序的仪表）

请参阅仪表操作手册进行校正。

1. 将仪表调节到已知加量法测量模式。
2. 取 100mL 样品溶液于烧杯中。
3. 用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入样品中。加入 2mL 离子强度调节剂，充分搅拌。
4. 等待读数稳定，按仪表操作手册的说明设置程序。
5. 取相应体积的标准液加入烧杯中，充分搅拌。
6. 等待读数稳定，记录下样品浓度。

已知加量法测量步骤（使用 **mV** 计）

1. 将仪表调节到 mV 测量模式。
2. 取 100mL 样品溶液于 150mL 烧杯中，添加 2mL ISA 充分搅拌。
3. 用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入烧杯中。等待读数稳定，记录 mV 值，记为 E1。
4. 按**表 3** 所示，取相应体积的标准液加入烧杯中，充分搅拌。



5. 等待读数稳定，记录mV 值，记为E2。将E2减去E1 ，得到为△E。
6. 根据电位变化 ΔE 从**表 5** 中查得相对应的 Q 值。所加入的标准液的浓度乘以 Q 值，即得样品溶液的原始浓度：

   Csam = Q * Cstd

   其中：
   Cstd = 标准液浓度
   Csam = 样品浓度
   Q = 从已知加量法计算表中查得的数值

表中的Q 值是在电极斜率为28.8、29.1、29.6 和30.1mV/10 倍浓度，体积变化10%的情况下计算出来的。对于其他不同斜率及体积变化下Q 值，计算公式如下：

$$\mathbf{Q = \frac{p * r}{((1+p)10^{\triangle E/S})-1}}$$

其中：
△E = E2－E1
S = 电极斜率
p = （标准液的体积） / （样品和离子强度调节剂的体积）
R = （样品和离子强度调节剂的体积） / （样品的体积）

表3 标准液添加体积

标准液加入的体积	标准液浓度
1mL	100 倍样品浓度
5mL	20 倍样品浓度
10mL*	10 倍样品浓度

*该添加体积使用最为方便



使用电子表格对已知加量法的结果进行计算更为快捷，可以使用任意比例的添加量。常用的工作表如**表 4** 所示。表中所示的数值仅为范例，但实际使用中公式和单元格的位置应当完全一致。

表4 使用Lotus，Excel 或Quattro 电子制表软件
用已知加量法测量溴离子样品浓度的计算表

A	B	C
1		输入数值
2	样品和离子强度调节剂的体积, mL	51
3	加入的标准液的体积，mL	5
4	加入的标准液的浓度	10
5	样品体积	50
6	添加前 mV 值	45.3
7	添加后 mV 值	55.5
8	电极斜率	28.6
9		
10		公式
11	△E	+C7-C6
12	溶液体积比（p 项）	+C3/C2
13	反对数项	+10^(C11/C8)
14	样品体积比（r 项）	+C2/C5
15	Q 项	+C12*C14 / (((1+C12)*C13)-1)
16	样品浓度（单位与加入的标准液浓度单位一致）	+C15*C4

注：Excel 在公式的开始处用=代替+



表 **5** 已知加量法计算表

（添加体积为总体积的 **10%**， 斜率的单位为 **mV / 10** 倍浓度）

ΔE	Q, Concentration Ratio			
	Slope			
Divalent	28.6	29.1	29.6	30.1
2.5	0.2917	0.2957	0.2996	0.3035
2.6	0.2827	0.2867	0.2906	0.2944
2.7	0.2742	0.2781	0.2820	0.2858
2.8	0.2662	0.2700	0.2738	0.2775
2.9	0.2585	0.2623	0.2660	0.2697
3.0	0.2512	0.2550	0.2586	0.2623
3.1	0.2443	0.2480	0.2516	0.2552
3.2	0.2377	0.2413	0.2449	0.2484
3.3	0.2314	0.2349	0.2384	0.2419
3.4	0.2253	0.2288	0.2323	0.2357
3.5	0.2196	0.2230	0.2264	0.2298
3.6	0.2140	0.2174	0.2208	0.2241
3.7	0.2087	0.2121	0.2154	0.2187
3.8	0.2037	0.2070	0.2102	0.2135
3.9	0.1988	0.2020	0.2052	0.2084
4.0	0.1941	0.1973	0.2005	0.2036
4.1	0.1896	0.1927	0.1959	0.1990
4.2	0.1852	0.1884	0.1914	0.1945
4.3	0.1811	0.1841	0.1872	0.1902
4.4	0.1770	0.1801	0.1831	0.1861
4.5	0.1732	0.1762	0.1791	0.1821
4.6	0.1694	0.1724	0.1753	0.1782
4.7	0.1658	0.1687	0.1716	0.1745
4.8	0.1623	0.1652	0.1680	0.1709
4.9	0.1590	0.1618	0.1646	0.1674
5.0	0.1557	0.1585	0.1613	0.1640
5.1	0.1525	0.1553	0.1580	0.1608
5.2	0.1495	0.1522	0.1549	0.1576
5.3	0.1465	0.1492	0.1519	0.1546
5.4	0.1437	0.1463	0.1490	0.1516
5.5	0.1409	0.1435	0.1461	0.1487
5.6	0.1382	0.1408	0.1434	0.1459
5.7	0.1356	0.1382	0.1407	0.1432
5.8	0.1331	0.1356	0.1381	0.1406
5.9	0.1306	0.1331	0.1356	0.1381
6.0	0.1282	0.1307	0.1331	0.1356
6.1	0.1259	0.1283	0.1308	0.1332
6.2	0.1236	0.1260	0.1284	0.1308
6.3	0.1214	0.1238	0.1262	0.1285
6.4	0.1193	0.1217	0.1240	0.1263
6.5	0.1172	0.1195	0.1219	0.1242
6.6	0.1152	0.1175	0.1198	0.1221
6.7	0.1132	0.1155	0.1178	0.1200
6.8	0.1113	0.1136	0.1158	0.1180
6.9	0.1094	0.1117	0.1139	0.1161
7.0	0.1076	0.1098	0.1120	0.1142
7.1	0.1058	0.1080	0.1102	0.1123
7.2	0.1041	0.1063	0.1084	0.1105
7.3	0.1024	0.1045	0.1067	0.1088
7.4	0.1008	0.1029	0.1050	0.1071
7.5	0.0992	0.1012	0.1033	0.1054
7.8	0.0946	0.0966	0.0986	0.1006
8.0	0.0917	0.0936	0.0956	0.0976
8.3	0.0876	0.0895	0.0914	0.0933
8.5	0.0850	0.0869	0.0887	0.0906



ΔE Divalent	Q, Concentration Ratio Slope 28.6	29.1	29.6	30.1
8.8	0.0813	0.0831	0.0849	0.0868
9.0	0.0790	0.0808	0.0825	0.0843
9.3	0.0757	0.0774	0.0791	0.0809
9.5	0.0736	0.0753	0.0770	0.0787
9.8	0.0706	0.0722	0.0739	0.0755
10.0	0.0687	0.0703	0.0719	0.0735
10.3	0.0660	0.0675	0.0691	0.0707
10.5	0.0642	0.0658	0.0673	0.0689
10.8	0.0617	0.0633	0.0648	0.0663
11.0	0.0602	0.0617	0.0631	0.0646
11.3	0.0579	0.0593	0.0608	0.0623
11.5	0.0564	0.0579	0.0593	0.0607
11.8	0.0544	0.0558	0.0572	0.0585
12.0	0.0530	0.0544	0.0558	0.0572
12.3	0.0511	0.0525	0.0538	0.0551
12.5	0.0499	0.0512	0.0525	0.0539
12.8	0.0481	0.0494	0.0507	0.0520
13.0	0.0470	0.0483	0.0495	0.0508
13.3	0.0454	0.0466	0.0478	0.0491
13.5	0.0443	0.0455	0.0468	0.0480
13.8	0.0428	0.0440	0.0452	0.0464
14.0	0.0419	0.0430	0.0442	0.0454
14.3	0.0404	0.0416	0.0427	0.0439
14.5	0.0395	0.0407	0.0418	0.0429
14.8	0.0382	0.0393	0.0404	0.0416
15.0	0.0374	0.0385	0.0396	0.0407
15.5	0.0354	0.0365	0.0375	0.0386
16.0	0.0335	0.0345	0.0356	0.0366
16.5	0.0318	0.0328	0.0337	0.0347
17.0	0.0302	0.0311	0.0320	0.0330
17.5	0.0286	0.0295	0.0305	0.0314
18.0	0.0272	0.0281	0.0290	0.0298
18.5	0.0258	0.0267	0.0275	0.0284
19.0	0.0246	0.0254	0.0262	0.0270
19.5	0.0234	0.0242	0.0250	0.0258
20.0	0.0223	0.0230	0.0238	0.0246
20.5	0.0212	0.0219	0.0227	0.0234
21.0	0.0202	0.0209	0.0216	0.0224
21.5	0.0192	0.0199	0.0206	0.0213
22.0	0.0183	0.0190	0.0197	0.0204
22.5	0.0175	0.0181	0.0188	0.0195
23.0	0.0167	0.0173	0.0179	0.0186
23.5	0.0159	0.0165	0.0171	0.0178
24.0	0.0152	0.0158	0.0164	0.0170
24.5	0.0145	0.0151	0.0157	0.0162
25.0	0.0139	0.0144	0.0150	0.0155
25.5	0.0132	0.0138	0.0143	0.0149
26.0	0.0126	0.0132	0.0137	0.0142
26.5	0.0121	0.0126	0.0131	0.0136
27.0	0.0116	0.0120	0.0125	0.0131
27.5	0.0110	0.0115	0.0120	0.0125
28.0	0.0106	0.0110	0.0115	0.0120
28.5	0.0101	0.0106	0.0110	0.0115
29.0	0.0097	0.0101	0.0105	0.0110
29.5	0.0093	0.0097	0.0101	0.0105



滴定法

用 EDTA 进行钙离子的滴定能得到精确的终点。滴定法比直接测量法耗时，但结果更精确，重现性更好。使用滴定法测量，滴定精度可达样品中总钙离子浓度的±0.1%。可使用 960 滴定仪进行自动滴定测量。

EDTA 除了与钙离子络合外还与其他的阳离子络合，因此给测量带来干扰。在滴定时，只有用氨调节 pH 至 10~11 时，才能消除干扰离子的干扰。通常情况下都可以通过调节 pH 值或添加掩蔽剂来消除干扰离子的干扰。

设置

1. 参阅**电极的准备**处理电极。
2. 连接电极到仪表上。
3. 稀释 1MEDTA 标准液为样品浓度的 10 至 20 倍。为得到精确终点，样品中钙离子浓度至少应达到 10^{-3}M。

滴定法测量步骤

1. 取 100mL 的样品至 150mL 的烧杯中。
2. 用氨水将样品的 pH 值调节至 10。
3. 将电极放入入样品溶液中，充分搅拌。
4. 使用 10mL 滴定管滴加 EDTA 滴定剂，再以电极电位对滴定剂体积作图。图上斜率最大的一定（拐点）即为滴定终点。见图 **5**。
5. 计算稀释前样品的浓度：

   Cs=Ct(Vt/Vs)

   Cs=样品浓度

   Ct=滴定剂的浓度

   Vs=样品体积

   Vt=滴定终点时滴定剂的体积

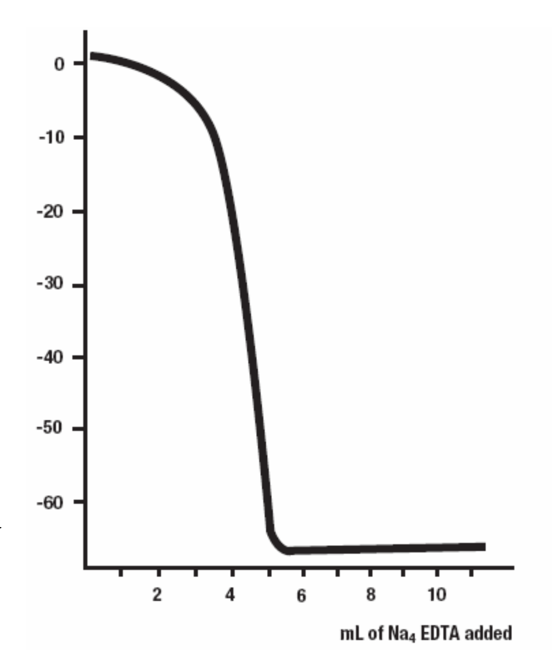


图 5 **典型的滴定曲线：5 X 10^{-3}M $CaCl_2$，添加 0.1M Na_4EDTA（用氨水调节 pH 值至 10）。**



电极的储存

9320 钾离子半电池电极

将电极感应模块保存在瓶中，使用时再取出。组装好的电极可以储存在 0.01M 的钙离子标准液中。长期不用时（超过 2－3 天）请分解电极，用蒸馏水彻底冲洗感应模块，干燥保存在瓶中。

9720 ionplus®复合钙离子电极

请勿让电极内的溶液蒸发，导致结晶。

短期储存（2-3 天）

将电极储存在 0.01M 钙离子标准液中。

长期储存（超过 2-3 天）

将电极填充液放空，并使用蒸馏水将电极内部冲洗干净，参照**图 2**，并根据以下步骤分解电极：

1. 向外推内电极，使其离开外电极，露出电极感应模块。
2. 用蒸馏水冲洗内电极及感应模块，轻轻擦干以免磨损。
3. 小心旋下感应模块，不要碰触电极感应膜。
4. 握住外电极，用另一只手拧开电极帽，让电极帽和弹簧滑出电极线。
5. 将感应模块放入瓶中，待下次使用。
6. 轻轻擦干内电极及 O 形圈区域，装回外电极，干燥储存。

900100 单液接参比电极

该参比电极在测量间隙可放置在空气中（最多 1 个小时）。

短期储存（一周以内）

将参比电极储存在填充液或蒸馏水中。请勿让电极内的溶液蒸发，导致结晶。

长期储存（超过一周）

将电极填充液放空，并用蒸馏水将电极内部冲洗干净，套上电极保护帽，干燥储存。



故障排除

故障排除检查清单

现象	可能原因	解决
不在读数范围或读数越界	仪表故障	执行仪器自检程序
	感应模块故障	请参阅故障排除指南
	电极未正确插入	拆下电极再重新组装
	感应模块未正确安装	检查电极的组装
	没有参比电极(9320)	使用 900100 参比电极
	参比电极液接界干燥(9720 及 900100)	按压电极帽排出几滴填充液
	参比电极未加填充液(9720 及 900100)	确保参比电极填充液填充正确
	电极膜内上存在气泡	轻轻敲打电极，去除气泡
	电极膜内部尚未完全润湿	参阅**电极的准备**
	电极未浸在溶液中	将电极浸入溶液中
噪声或不稳定读值 (读数连续或快速改变)	仪表故障	执行仪器自检程序
	仪表或搅拌器未正确接地	检查仪表及搅拌器的接地
	感应模块未正确安装	检查电极的组装
	电极膜上存在气泡	轻轻敲打电极，去除气泡
	参比电极错误	使用 900100 参比电极(与 9320 电极配套使用)请勿使用甘汞或 Ag/AgCl 参比电极。
	未添加离子强度调节剂	使用推荐的离子强度调节剂
	9720 电极帽旋得太紧	重新组装电极
飘移 (读数朝单一方向慢慢改变)	样品与标准液不在同一温度	全部溶液在室温下测量
	电极膜可能附着污物	用蒸馏水冲洗电极并浸泡在 0.01M 钙离子标准液中 1 小时
	不正确的参比填充液	使用推荐的填充液
	9720 电极帽旋得太紧	重新组装电极
	电极受到干扰	参阅**干扰**
低斜率式无斜率	电极未正确处理	参阅**电极的准备**
	标准液受污染或配制不正确	准备新鲜标准液
	未添加离子强度调节剂	使用推荐的离子强度调节剂
	9720 电极帽旋得太紧	重新组装电极
	感应模块故障	请参阅**故障排除指南**
	电极受到干扰	参阅**干扰**
“错误答案” (但校正曲线正常)	半对数坐标比例不正确	标示 mV 值在线性纵轴,标示浓度在对数横轴,每一刻度增加 10 倍
	讯号不正确	请确定 mV 讯号是否正确
	标准液不正确	准备新的标准液



	单位使用错误	使用正确换算系数: 10^{-3}M = 40ppm Ca^{2+} = 100ppm $CaCO_3$。
	样品中存在络合剂	使用已知加量法或滴定法测量
	样品浓度太高	稀释样品重新测量

故障排除指南

在离子测量系统中可以分为五个部分来进行故障的排除：仪表、电极、标准液、样品、测量方法。

仪表

仪表是最容易进行故障排除的一部分。仪表提供了用短路帽进行自检的方法以排除仪表的故障。参阅仪表的操作手册对仪表进行自检。

电极

1. 用蒸馏水彻底冲洗电极。
2. 检查电极斜率。
3. 如果电极斜率不在正常范围内，请参阅**电极的准备**重新处理电极。参阅**电极的维护**清洗电极。
4. 重复步骤 2，检查电极斜率。
5. a)对 9320 钙离子半电池电极

   如果电极仍无法正常操作，确定是否为溴离子电极或参比电极有问题，为此，请使用一支正常的电极重复斜率的检查。

   b)对 9720 复合钙离子电极

   如果斜率检查仍有问题，请更换电极。
6. 如果稳定性及斜率检查都正常，但测量仍然存在问题，样品可能含有干扰物质或络合剂，或测量方法错误，请参阅以下章节。
7. 在更换“故障”电极之前或吴另一支电极可供测试时，请参阅操作手册，确保完成一下步骤：

   ●彻底清洗电极。

   ●正确准备电极。

   ●使用正确的填充液，离子强度调节剂及标准液。

   ●使用正确的测量方法。

   ●参阅**故障排除检查清单**。



标准液

测量结果的好坏与标准液的质量有很大关系，当测量有问题时请重配新的标准液，它可节省故障排除的时间。很多错误结果都是因标准液受污染、稀释、蒸馏水、或浓度计算错误引起。配制标准液的最佳方法是逐级稀释法，先配制一个高浓度的标准液再用容量瓶逐级稀释，得到一系列所需的标准液。

样品

如果电极在标准液中校正和测量正常，但在样品中不正常，则样品中可能含有干扰物质、络合剂或其它物质影响测量或损坏电极的敏感元件。如果可能，请确定样品组成以查出问题所在，参阅**样品的要求**和**干扰**。

测量方法

检查分析方法是否适合样品。直接测量法并非总是适用。如果样品中存在大量络合物或样品的离子强度很高，则已知加量法为优选方法；如果测量低浓度样品，请使用低浓度测量方法，并确定待测离子浓度在电极检测限内。如果有问题存在，请参阅相关方法说明和手册，确保测试方法无误。

欲了解最新信息，请点击**www.thermo.com.**



电极特性

电极响应

当钙离子浓度高于10^{-5}M时，以电极电位对浓度在半对数表上作图，得到的直线斜率约为25到30mV/每十倍浓度，见图**4**。在此线性范围内，电极表现出良好的响应速度，99%的响应时间在1分钟以内。低于此浓度时，响应时间从2到5分钟不等，见图**6**。

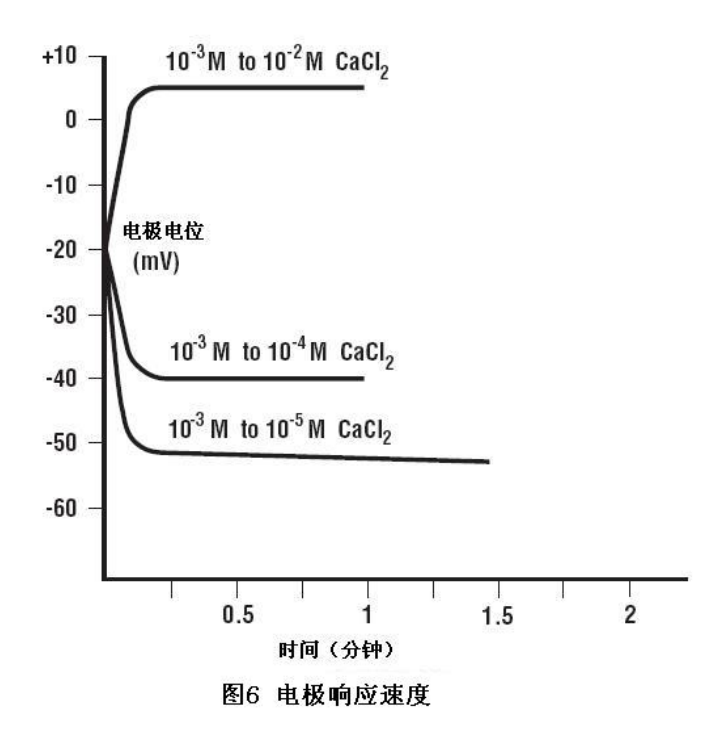


图6 电极响应速度

检测限

在纯的氯化钙溶液中，检测上限为1 M。尽量稀释样品使其浓度落在电极的线性工作范围。当不能稀释时，测量时应该考虑参比电极液接界电位和盐析出的影响。盐度很高的样品会有盐在电极膜上析出，从而造成测量误差。测量浓度为0.1 - 1M的样品时，需要在这浓度范围取4、5点进行校正，或稀释样品进行测量。

电极的检测下限取决于电极的敏感膜的微水溶性，它会造成测量误差。图**4**显示了低浓度测量时，电极的实际响应值与理论值的比较。当样品钙离子浓度低于10^{-5} M 或0.4ppm时，推荐使用低浓度测量方法。

重现性

重现性受温度波动、漂移及噪声等因素的影响。在电极的工作范围内，重现性与浓度无关。若每小时校正一次，直接测量法的重现性可达±4%。



温度影响

温度的变化会影响电极的电位，故测量时样品与标准液的温差应不超过±1℃(±2℉)。测量浓度为 10^{-3} M 的样品时，温度每改变 1℃将造成 9320 半电池电极 4%的误差，9720 复合电极 1.2%的误差。由于参比电极的溶度积随温度缓慢变化，因此参比电极的绝对电位随温度也缓慢变化。电极的斜率会随温度的改变而变化，如 Nernst 方程式中的影响因子"S"。样品与标准液应在相同温度下测量。电极的斜率随温度的不同而变化见**表 6**。如果温度有改变，仪表和电极均需重新校正。

只要电极达到了温度平衡，便可在 0 到 40℃的温度下使用。如果电极在与室温差别较大的温度下使用，至少需要一个小时达到温度平衡。

9720钙离子复合电极的等电位点（Ciso）大约为0.027M

表 6 电极斜率随温度变化表

T/℃	S	T/℃	S
0	27.10	25	29.58
10	28.10	30	30.07
20	29.08	40	31.07

干扰

浓度过高的某些阳离子，会干扰电极的测量，造成误差。**表 7** 列出了测量钙离子浓度时，造成 10%测量误差的常见阳离子浓度。

如果样品中含有大量干扰离子，将会导致测量结果不稳定，响应时间长。此时请先将电极在蒸馏水中浸泡一个小时，然后在钙离子标准液中浸泡几个小时以恢复电极的性能。

当样品中干扰离子浓度高于**表 7** 中的值，并且恒定不变时，有时也可以对钾离子浓度进行准确测定。例如，对合成海水进行校正后，也可以对海水中的钙含量进行测定。



表 **7** 造成 **10%**测量误差的常见阳离子浓度

Moles/Liter	10^{-4} M	10^{-3} M	10^{-2} M Ca^{2+}
Pb^{++}	1.0 x 10^{-6}	1.0 x 10^{-5}	1.0 x 10^{-4}
Hg^{++}	4.0 x 10^{-4}	4.0 x 10^{-3}	4.0 x 10^{-2}
H^{+}	4.0 x 10^{-4}	4.0 x 10^{-3}	4.0 x 10^{-2}
Sr^{++}	6.0 x 10^{-4}	6.0 x 10^{-3}	6.0 x 10^{-2}
Fe^{++}	2.0 x 10^{-3}	2.0 x 10^{-2}	0.2
Cu^{++}	4.0 x 10^{-3}	4.0 x 10^{-2}	0.4
Ni^{++}	5.0 x 10^{-3}	5.0 x 10^{-2}	0.5
NH_4^{+}	2.0 x 10^{-2}	0.2	2.0
Na^{+}	2.0 x 10^{-2}	0.2	2.0
*$Tris^{+}$	3.0 x 10^{-2}	0.3	3.0
Li^{+}	3.0 x 10^{-2}	0.3	3.0
K^{+}	4.0 x 10^{-2}	0.4	4.0
Ba^{++}	7.0 x 10^{-2}	0.7	7.0
Zn^{++}	0.1	1.0	10
Mg^{++}	0.1	1.0	10

ppm	1 ppm as $CaCO_3$	10 ppm as $CaCO_3$	100 ppm as $CaCO_3$
Pb^{++}	0.2	2	20
Hg^{++}	80	800	8,000
H+	3.4 pH	2.4 pH	1.4 pH
Sr^{++}	52	520	5,200
Fe^{++}	111	1,110	11,100
Cu^{++}	254	2,540	25,400
Ni^{++}	294	2,940	29,400
NH_4^{+}	340	3,400	34,000
Na^{+}	460	4,600	46,000
*$Tris^{+}$	3,630	36,300	363,000
Li^{+}	208	2,080	20,800
K^{+}	1,564	15,640	156,000
Ba^{++}	9,614	96,140	96,140
Zn^{++}	6,537	65,370	653,700
Mg^{++}	2,430	24,300	243,000

* Tris is the cation of tris(hydroxymethyl) aminomethane.



pH的影响

虽然电极可以在很宽的 pH 范围内使用，但在测量低浓度样品时，氢离子会产生干扰。根据**表 7** 确定低浓度样品测量时的最低允许 pH 值，避免氢离子干扰造成 10％以上的误差。

pH 值很高时，大量的 OH^-会与样品中的钙离子形成沉淀，导致溶液中游离的钙离子浓度降低。电极只对游离钙产生响应，无法测定与 OH^-形成沉淀的钙离子。使用 1M 的盐酸调节样品及标准液的 pH 值小于 11，避免沉淀的形成。

电极寿命

常规的实验室测量，电极感应模块的使用寿命至少为 6 个月。当电极的斜率降低，读数出现漂移时，说明电极模块需要更换。更换电极前请参阅**故障排除**确认确实是电极的原因造成的故障。

络合及沉淀

电极只对溶液中游离的钙离子有响应。

某些钙的化合物溶解度很低，其中溶解度从低到高依次为：草酸钙，碳酸钙，氟化钙，磷酸钙以及硫酸钙。例如：在 40ppm 的钙溶液中，10ppm 的氟会使部分钙形成氟化钙沉淀。浓度高于 400ppm 的钙溶液中，650ppm 的硫酸根会形成硫酸钙沉淀。溶解度与 pH 值相关，一般随酸性增加而增加。当碳酸根，碳酸氢根的总浓度低于 3×10^{-3} M（ 280ppm），调节溶液的 pH 值小于 7 可以避免生成碳酸钙沉淀。

钙离子能与某些无机物如氢氧根、碳酸氢根、磷酸氢根生成可溶性络合物；也能与某些有机阴离子络合，如柠檬酸根、石酸根、EDTA，络合程度随钙离子浓度以及溶液碱性增加而增加，并随离子强度的变化而变化。当溶液中存在络合剂时，可加入过量的络合剂后使用已知加量法测量总钙离子浓度。



订货信息

型号	描述
9320BN	塑料膜钙离子半电池电极，BNC接口
9720BN	ionplus®复合钙离子电极, BNC接口
900100	单液接界Sure-Flow参比电极
900061	9720复合钙离子电极填充液 Optimum Results™ A，5x60mL瓶装
900011	900100单液接界参比电极腔填充液，5x60mL瓶装
922006	0.1M钙离子标准液，475mL
932011	离子强度调节剂 ISA，475mL
972001	9720钙离子复合电极感应模块，1个装
932001	9320钙离子半电池电极感应模块，1个装
9700BN	9720钙离子复合电极体，BNC接口
9300BN	93系列电极杆，BNC接口
900060	搅拌配件



技术参数

测量范围

5 x 10^{-7} M to 1 M Ca^{2+}
0.02 to 40,000 ppm Ca^{2+}
0.05 to 100,000 ppm $CaCO_3$

pH 范围

2.5 - 11 pH
低浓度测量会受氢离子和氢氧根离子干扰

温度范围

0 – 40℃

电极电阻

0.1 - 4 兆欧姆

重现性

± 4%

样品

水溶液

使用寿命

常规的实验室测量，电极感应模块的使用寿命至少为6个月

电极尺寸

	9320	9720
电极长度（含感应模块）	135mm	110mm
电极直径	16mm	16mm
电极帽长度	30mm	30mm
电极帽直径	16mm	16mm
电缆长度	1m	1m



赛默飞世尔科技（上海）有限公司

Thermo Fisher Scientific

北京

北京安定门东大街 28 号雍和大厦西楼 7 层 701-715 室

电话：（86-10）84193588

传真：（86-10）84193589

邮编：100007

上海

上海浦东新金桥路 27 号 6 号楼

电话：（86-21）68654588

传真：（86-21）64457909

邮编：201206

技术咨询热线：（86-21）68654588-2345

网址：www.thermo.com.cn

